

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-081601

(43)Date of publication of application : 26.03.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/26

C08L 29/04

(21)Application number : 06-220333

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 14.09.1994

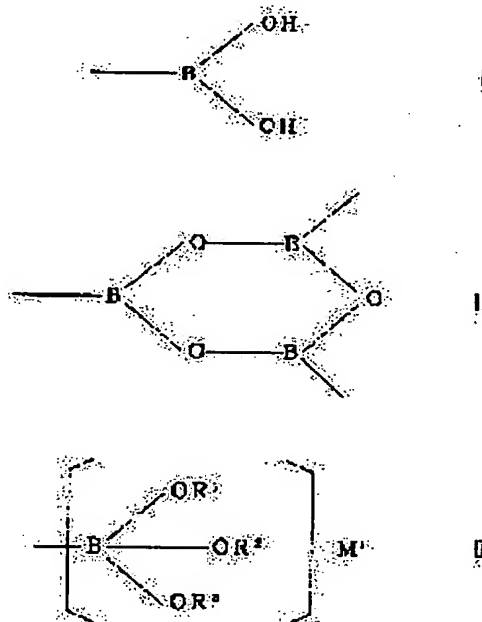
(72)Inventor : HATA NOBUHIRO  
IKEDA KAORU  
NEGI TAICHI

## (54) RESIN MOLDING BY INJECTION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a molding by injection composed of a resin composition containing an ethylene-vinyl alcohol copolymer and a polyolefin having a specific boric group, excellent in abrasion and wear resistance, impact resistance and rigidity and useful for gears requiring sliding property, levers, key boards, etc.

**CONSTITUTION:** This molding is composed of a resin composition containing (A) an ethylene-vinyl alcohol copolymer and (B) a polyolefin having boronic acid group of formula I, a borinic acid group or a boric group capable of converting to boronic acid group or borinic acid group in the presence of water [e.g. a boronic acid ester group, a boronic anhydride group of formula II, a polyester having a boronic acid salt of formula III [R1, R2 and R3 are each H, an aliphatic hydrocarbon group, an alicyclic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, etc.; M is an alkali (alkaline earth) metal] as a functional group. Furthermore, the resin composition preferably contains (C) a thermoplastic resin such as PE or nylon 6 in addition to (C) the components A and B.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3375750

[Date of registration]

29.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81601

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26 29/04	L D M			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-220333

(22) 出願日 平成6年(1994)9月14日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 秦 暢宏

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 池田 薫

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 祢宜 太一

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 樹脂射出成形品

(57) 【要約】

【構成】 エチレンービニルアルコール共重合体

(a)、およびボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン(b)を含有する樹脂組成物、または(a)、(b)および熱可塑性樹脂(c)を含有する樹脂組成物からなる樹脂射出成形品。

【効果】 本発明の樹脂射出成形品は、優れた耐摩擦摩耗性、耐衝撃性、剛性を有し、特に、摺動を受けるもの、摺動動作と休止動作をくり返し受けるものなどの摺動部を有する射出成形品として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンービニルアルコール共重合体 (a) およびボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) を含有する樹脂組成物からなる樹脂射出成形品。

【請求項2】 エチレンービニルアルコール共重合体 (a)、ボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) および熱可塑性樹脂 (c) を含有する樹脂組成物からなる樹脂射出成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐摩耗性に優れた樹脂射出成形品に関するものである。詳しくは摺動性を必要とする歯車、レバー、スイッチ、キーボード、キートップ等の成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエチレン系樹脂は汎用性樹脂で耐摩擦摩耗性に優れているにもかかわらず、剛性や耐熱性に問題があることから、その使用範囲を限定されていた。また、設計上どうしてもこれらの特性が必要な場合には、ナイロン樹脂、アセタール樹脂などの耐摩擦摩耗性に良好な樹脂で成形した小部品をインサート成形したり、あるいは、はめ込みを行ったりすることにより、部分補強がなされていた。しかし、こうした樹脂の複合使用は複雑な形状の成形品の場合、組立作業が困難であり、インサートが複雑になるために、その適用範囲が限定されたものとなる。このように、樹脂の複合使用には、その形状や工数に問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これを改良する手段として、スチレン系樹脂とナイロン樹脂等のブレンド物による成形品も提案されているが、耐熱性に問題があり、やはり、その適用範囲が限定されたものとなる。さらには、ポリエチレンと他の樹脂、例えば、ナイロンやエチレンービニルアルコール共重合体 (以下EVOHと略記する) のブレンドも考えられるが、成形品としての耐衝撃性に問題がある。しかして、本発明の目的は、耐摩擦摩耗性、耐衝撃性、剛性にすぐれた成形品を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、EVOH (a) およびボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) を含有する樹脂組成物、またはEVOH (a)、ボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なく

とも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) および熱可塑性樹脂 (c) を含有する樹脂組成物からなる樹脂射出成形品を提供することによって達成される。

【0005】 本発明において、EVOHとはエチレンービニルエステル共重合体酸化物であり、エチレン含量は20~80モル%が好ましく、さらに好適には22~70モル%であり、またビニルエステル成分の鹸化度は80%以上が好ましく、さらに好適には85%以上である。エチレン含量が20モル%未満では溶融成形性が悪く、ガスバリアー性および熱安定性が悪くなる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル (プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニルなど) も使用できる。また、EVOHに共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合には共押出しする際の基材樹脂との溶融粘性の整合性が改善され、均質な共押し出し多層フィルムの製造が可能だけでなく、EVOH同士をブレンドして使用する際の分散性が改善され成形性などの改善の面で有効である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体 [例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステルメチル、エチルなど]、ビニルピロリドン (N-ビニルピロリドンなど) をブレンドすることもできる。また、本発明に用いるEVOHの好適なメルトインデックス (MI) (190℃、2160g荷重下で測定した値; 融点190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトインデックス (対数) を縦軸としてプロットし、190℃に外挿した値) は0.1~50g/10min.、最適には0.5~20g/10min.である。本発明においてEVOHは、エチレン含有量あるいは/及び鹸化度の異なる1種あるいはそれ以上のEVOHをブレンドして用いる事がより好適な場合がある。

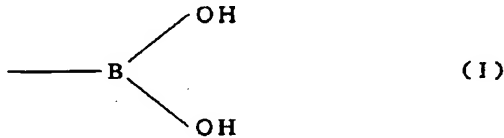
【0006】 また、EVOHに他の添加剤 (可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂など) を本発明の目的が阻害されない範囲で使用することは、自由である。特に、ゲル発生防止対策として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪酸カルボン酸の金属塩 (たとえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムなど) の一種、または、二種以上を0.01~1重量%添加することは好適であ

る。

【0007】本発明におけるボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン (b) とは、詳しくは、ボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる郡より選ばれる少なくとも一つの官能基がホウ素-炭素結合により主鎖、側鎖または末端に結合したポリオレフィンである。このうち、前記官能基が側鎖または末端に結合したポリオレフィンが好ましく、末端に結合したポリオレフィンが最適である。ここで末端とは片末端または両末端を意味する。また、ホウ素-炭素結合の炭素は後述するポリオレフィンのベースポリマーに由来するもの、あるいはベースポリマーに反応させるホウ素化合物に由来するものである。ホウ素-炭素結合の好適な例としては、ホウ素と主鎖あるいは末端あるいは側鎖のアルキレン基との結合があげられる。本発明においては、ボロン酸基を有するポリオレフィンが好適であるので以下の点について説明する。本発明において、ボロン酸基とは、下記 (I) で示されるものである。

【0008】

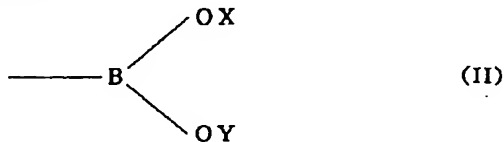
【化1】



【0009】また水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基 (以下単にホウ素含有基と略記する) としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式 (I) で示されるボロン酸基に転化しうるホウ素含有基であれば、どのようなものでもよいが、代表例として下記一般式 (II) で示されるボロン酸エステル基、下記一般式 (III) で示されるボロン酸無水物基、下記一般式 (IV) で示されるボロン酸塩基があげられる。

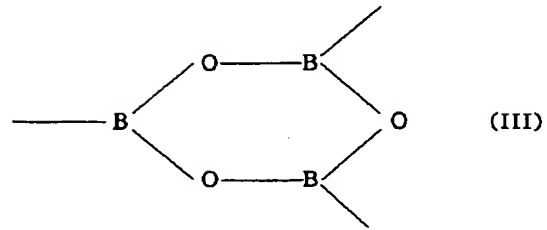
【0010】

【化2】



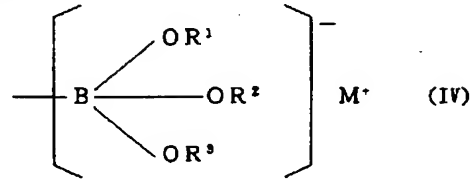
【0011】

【化3】



【0012】

【化4】



【0013】(式中、X、Yは水素原子、脂肪族炭化水素基 (炭素数1~20の直鎖状、または分岐状アルキル基、またはアルケニル基など)、脂環式炭化水素基 (シクロアルキル基、シクロアルケニル基など)、芳香族炭化水素基 (フェニル基、ビフェニル基など) を表わし、X、Yは同じ基でもよいし、異なってもよい。またXとYは結合していてもよい。ただしX、Yがともに水素原子である場合は除かれる。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は上記X、Yと同様の水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同じ基でもよいし、異なってもよい。またMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表わす。また上記のX、Y、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>には他の基、たとえばカルボキシ基、ハロゲン原子などを有していてもよい。)

【0014】一般式 (II) ~ (IV) で示されるボロン酸エステル基の具体例としてはボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジプロピルエステル基、ボロン酸ジイソプロピルエステル基、ボロン酸ジブチルエステル基、ボロン酸ジヘキシルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシル基、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基 (ボロン酸1, 2-プロパンジオールエステル基、ボロン酸1, 3-プロパンジオールエステル基)、ボロン酸トリメチレングリコールエステル基、ボロン酸ネオペンチレングリコールエステル基、ボロン酸カテコールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン酸トリメチロールエタンエステル基等のボロン酸エステル基; ボロン酸無水物基; ボロン酸のアルカリ金属塩基、ボロン酸のアルカリ土類金属塩基等が挙げられる。

【0015】前記の官能基の中でもとくにボロン酸エチレングリコールエステル基などのボロン酸エステル基がEVOH (d) との相溶性の点から好ましい。なお前記の水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、ポリオレフィン、水または水と有機溶媒 (トルエン、キシレン、アセトンなど) との混合液体中で、反応

時間10分～2時間、反応温度室温～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基またはポリン酸基に転化しうる基を意味する。

【0016】前記官能基の含有量は特に制限はないが、0.0001～1meq/g(ミリ当量/g)が好ましく、特に、0.001～0.1meq/gが好ましい。この程度の少量の官能基の存在により、樹脂組成物の相溶性、透明性等が著しく改善されることは驚くべきことである。ボロ酸変性ポリオレフィン(b)のベースポリマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、3-メチルペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のα-オレフィン類で代表されるオレフィン系単量体等があげられる。

【0017】ベースポリマーはこれらの単量体の一種または二種あるいは三種以上からなる重合体として使用される。これらのベースポリマーのうち、特にエチレン系重合体(超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩(Na, K, Zn系アイオノマー)、エチレン-プロピレン共重合体等)、プロピレン系重合体が好適なものとして挙げられる。

【0018】本発明に使用するポリオレフィン(b)の好適なメルトインデックス(MI)(210℃、2160g荷重下で測定した値)は0.005～1000g/10分が好ましく、0.1～1000g/分がより好ましい。

【0019】次に本発明に用いるボロン酸基およびホウ素含有基を有するポリオレフィン系重合体の代表的製法について述べる。ボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体は、窒素雰囲気下で炭素-炭素二重結合を有するオレフィン系重合体にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって、ボロン酸ジアルキルエステル基を有するオレフィン系重合体を得た後、水あるいはアルコール類を反応させることによって得られる。この製法において原料として末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を使用すれば、末端にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体を得られ、側鎖または主鎖に二重結合を有するオレフィン系重合体を原料として使用すれば、側鎖にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するポリオレフィン系重合体を得られる。

【0020】原料の二重結合を有するオレフィン系重合体の代表的製法としては、1)通常オレフィン系重合体の末端に微量に存在する二重結合を利用する方法；2)通常オレフィン系重合体を無酸素条件下、熱分解し、末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を得る

製法；3)オレフィン系単量体とジエン系重合体の共重合によりオレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体を得る製法；が挙げられる。1)については、公知のオレフィン系重合体の製法を用いることができるが、特に、連鎖移動剤として水素を用いず、重合触媒としてメタロセン系重合触媒を用いる製法(例えば、DE4030399)が好ましい。2)については、公知の方法(例えばUS2835659, 3087922)によりオレフィン系重合体を窒素雰囲気下や真空条件下等の無酸素条件下で300℃～500℃の温度で熱分解することによって得られる。3)については公知のチーグラ系触媒を用いたオレフィン-ジエン系共重合体の製法(例えば特開昭50-44281, DE3021273)を用いることができる。

【0021】ボラン錯体としては、ボラン-テトラヒドロフラン錯体、ボラン-ジメチルスルフィド錯体、ボラン-ピリジン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体、ボラン-トリエチルアミン等が好ましい。これらのなかで、ボラン-トリエチルアミン錯体およびボラン-トリメチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し、1/3当量から10当量の範囲が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等のホウ酸低級アルキルエステルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し1から100当量の範囲が好ましい。溶媒は特に使用する必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒が好ましい。ボロン酸ジアルキルエステル基を二重結合を有するオレフィン系重合体へ導入する反応は、反応温度室温～300℃、好ましくは100～250℃、反応時間1～10時間、好ましくは5～5時間行うのがよい。

【0022】水あるいはアルコール類を反応させる条件としては通常、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル等の有機溶媒を反応溶媒として用い、水またはメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類をボロン酸基に対し、1から100等量以上の六過剰量を用い、室温～150℃の温度で1分～1日程度反応を行うことによって得られる。なお、前記の官能基の中でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、水または水と有機溶媒(トルエン、キシレン、アセトンなど)との混合溶媒中で、反応時間10分～2時間、反応温度室温～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基に転化し

うる基を意味する。

【0023】本発明で使用する熱可塑性樹脂(c)としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネイト系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂などがあげられるが、ポリオレフィン系やポリアミド系樹脂が好適に用いられる。

【0024】これらの(c)成分をEVOH(a)と均一に混合することは通常困難を伴ない、優れた耐衝撃性を有する成形体を得ることがむずかしいか、本発明ではこのような(c)成分、とくにEVOH(a)と相溶性の良くない成分を、EVOH(a)に配合した場合でも、耐衝撃性の優れた、しかも耐摩擦摩耗性に優れた成形品を得ることができる。また成分(c)の有している特性を付加することもできる。本発明で用いられる熱可塑性樹脂(c)のポリオレフィン系樹脂としては、主として高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1などおよびエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、などから選ばれた $\alpha$ -オレフィン同士の共重合体であるが、これら $\alpha$ -オレフィンとの共重合成分として、ジオレフィン、N-ビニルカルバゾール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、などのビニル化合物、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステルまたはその無水物、あるいはこれらにヒドロキシル基またはエポキシ基を付加したものなどがあげられる。具体的にはグラフト可能なモノマーとポリオレフィンとの共重合体や $\alpha$ -オレフィン/ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸共重合体とイオン性金属化合物との反応物であるアイオノマー樹脂などの $\alpha$ -オレフィンが50重量%以上の共重合体などがあげられる。

【0025】本発明で用いられる熱可塑性樹脂(c)のポリアミド系樹脂としては、アミド結合を有する重合体であって、例えば、ポリカプロアミド(ナイロン-6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン-6, 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6, 12)の如き単独重合体、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロン-6/12)、カプロラクタム/アミノウンデカン酸共重合体(ナイロン-6/11)、カプロラクタム/ $\omega$ -アミノノナン酸共重合体(ナイロン-6, 9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバート共重合体(ナイロン-6/6, 6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロン-6/6, 6/6, 12)の如き共重合体などがあげられる。これらのポリアミド系樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。熱可塑性樹脂(c)は、異なった種類の樹脂、例

えば、ポリオレフィン系樹脂とポリアミド系樹脂、具体的にはナイロン-6と低密度ポリエチレン等を、目的に応じて、2種以上混合して用いることもできる。

【0026】また、前記樹脂組成物には必要に応じて添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、あるいは他の高分子化合物挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。

【0027】酸化防止剤：2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキシ、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)等。

20 紫外線吸収剤：エチレン-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキソキシベンゾフェノン等。

30 可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノバルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。

40 充填剤：グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム等。

また、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

【0028】本発明における(a)、(b)および(c)の各成分の組成比率は、(a)と(b)の混合系では、EVOH(a)30~85重量%、好適には45~75重量%、(b)70~15重量%、好適には55~25重量%、そして、(a)、(b)、(c)の三分混合系では、EVOH(a)30~85重量%、好適

には45～75重量%、(b)5～60重量%、好適には20～40重量%、熱可塑性樹脂(c)10～65重量%、好適には20～40重量%である。一般に、

(a)と(c)を均一に混ぜることは困難であるが、(b)が樹脂中に5重量%以上含まれる場合には、これらが均一な分散を生じ、優れた耐衝撃性を生じる。また、(c)が65重量%より多い場合には、耐衝撃性が不足する。さらに、(a)が30重量%より少ない場合には、剛性、耐熱性が不足する。

【0029】本発明の樹脂射出成形品は、前記した組成物を種々の射出成形法により得ることができ、また、他の熱可塑性樹脂との共射出成形法により得ることができる。また、樹脂射出成形品としては、具体的には、軸受、カム、ピストン、VTRカセット用のハブブリー、ラチェットギヤ、小動力伝達用ギヤ、ブッシング、スイッチ、カーヒーターやエアコンのコントロールレバー、回転受部を有する機器のエンクロージャー、録音用カセットケース、さらには、パーソナルコンピュータやワープロのキーボード、キートップ、その他スイッチ等が挙げられる。また、本発明の樹脂射出成形品は耐摩擦摩耗性に優れていることから、規則的な摺動を受けるもの、摺動動作と休止動作をくり返し受けるものなどの摺動部を有する射出成形品として、特に有用である。

#### 【0030】

【実施例】次に、本発明を、合成例、実施例、及び比較例にてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 【0031】合成例1

末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレンの合成：冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセパラブルフラスコに超低密度ポリエチレン(MI7g/10分(210℃、荷重2160g)密度0.89、末端二重結合量0.048meq/g)1000g、デカリン2500gを仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル78g、ボランートリエチルアミン錯体5.8gを添加し、200℃で4時間反応後、蒸留\*

\*器具を取り付け、さらにメタノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.027meq/g、MI5g/10分の超低密度ポリエチレン(ボロン酸変性ポリエチレン)(B-PE)を得た。

#### 【0032】実施例1

表1に示すように、EVOH{エチレン量27モル%、けん化度99.6%、メルトインデックス2.0g/10分(210℃、2160g荷重)}と、合成例1で得た末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレン(以下B-PEと略す)を30mmφ2軸押出機を用いて、210℃にて熔融混練しベレット化を行った。ここで得られたベレットを日本精鋼製射出成形機FS80Sで230℃にて射出成形を行い、テーバー摩耗試験用の試験片を得た。さらに、同様に射出成形を行い、曲げ強度測定用、落球衝撃試験及びアイゾッド衝撃試験用の試験片を作成し、これらの測定を行った。

#### 【0033】実施例2～5、比較例1～5

EVOHおよびB-PEからなる樹脂組成物に代えて、表1に示す樹脂組成物を使用した以外は、実施例1と同様の条件にて試験片を作成し、これらの測定を行った。

#### 【0034】樹脂

PE：ポリエチレン(MI=0.20g/10分(210℃、2160g荷重)三井石油化学製「HZ5100B」)、POM：ポリアセタール(MI=10g/10分(210℃、2160g荷重)ポリプラスチック製「M90」)、PA：6-ナイロン(MI=7g/10分(230℃、2160g荷重)宇部興産製「1022B」)

#### 【0035】

【表1】

	実施例	1	2	3	4	5
組成物	EVOH	35	50	55	65	80
	B-PE	75	20	40	20	20
	PE	0	30	15	25	0
射出成形品の物性	テーパー摩耗	4	4	4	3	2
	IZOD 23℃ -40℃	60< 60<	60< 60<	60< 60<	60< 60<	60< 60<
	落球衝撃 -40℃	300<	300<	300<	300<	300<
	曲げ試験 強度 弾性率	820 19000	910 24000	930 24000	880 26000	1060 29000
	HDT	88	113	119	120	123

【0036】

\* \* 【表2】

	比較例	1	2	3	4	5
組成物	EVOH	100	50	50	0	0
	B-PE	0	0	0	0	0
	PE	0	50	0	0	0
	6-PA	0	0	50	100	0
	POM	0	0	0	0	100
射出成形品の物性	テーパー摩耗	2	3	2	5	12
	I Z O D    23℃	2	12	7	6	6
	-40℃	1	11	4	3	3
	落球衝撃   -40℃	50>	51	65	300<	53
	曲げ試験    強度 弾性率	1210 36000	1160 34000	1140 35000	1030 21000	1100 25000
	H D T	163	85	92	78	121

【0037】試験及び測定を以下の方法にて行った。

テーパー摩耗試験

ASTM D-1175、1000回転、摩耗輪-CS 17、荷重1kg、n=6、単位[mg]

【0038】アイゾット衝撃試験

ASTM D-256にて、23℃、-40℃、65% RH、ノッチあり、試験片幅：3.1で実施(n=6)、単位[kg・cm/cm]

【0039】落球衝撃試験

JIS K-7211にて、23℃、-40℃、65% RH、試験片厚み：3mmにて実施(n=6)、単位[kg・cm]

【0040】曲げ強度試験

ASTM D-790、20℃-65%RH、単位[kg/cm<sup>2</sup>]

20 【0041】HDT試験

ASTM D-648、18.6kg/cm<sup>2</sup>、単位[℃]

【0042】

【発明の効果】本発明の樹脂射出成形品は、優れた耐摩擦摩耗性、耐衝撃性、剛性を有し、特に、摺動を受けるもの、摺動動作と休止動作をくり返し受けるものなどの摺動部を有する射出成形品として有用である。



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成13年11月9日(2001.11.9)

【公開番号】特開平8-81601  
【公開日】平成8年3月26日(1996.3.26)  
【年通号数】公開特許公報8-817  
【出願番号】特願平6-220333  
【国際特許分類第7版】

C08L 23/26 LDM  
29/04

【F1】

C08L 23/26 LDM  
29/04

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月22日(2001.3.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-ビニルアルコール共重合体

(a) およびボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン

(b) を含有する樹脂組成物からなる樹脂射出成形品。

【請求項2】 エチレン-ビニルアルコール共重合体

(a)、ボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン

(b) および熱可塑性樹脂(c)を含有する樹脂組成物からなる樹脂射出成形品。

【請求項3】 熱可塑性樹脂(c)がポリオレフィン系樹脂またはポリアミド系樹脂である、請求項2に記載の樹脂射出成形品。

【請求項4】 ボロン酸基、ボリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基がボロン酸エステル基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂射出成形品。